

①⑤ BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE  
PUBLICATION

②② Date de dépôt..... 8 avril 1971, à 16 h 30 mn.  
Date de la décision de délivrance..... 13 décembre 1971.  
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 1 du 7-1-1972.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.).. C 09 b 53/00//A 61 k 7/00.

⑦① Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL, résidant en France.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

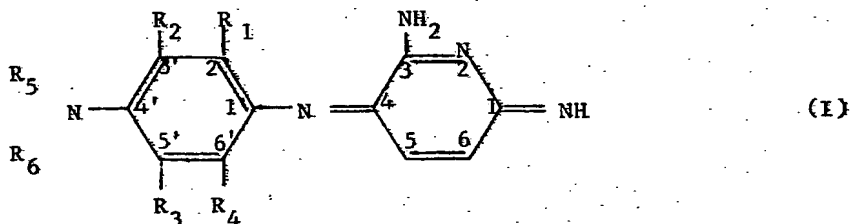
⑦④ Mandataire : Alain Casafonga, 8, avenue Percier, Paris (8).

⑤④ Nouvelles indamines utilisables pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains.

⑦② Invention de : Grégoire Kalopissis, Andrée Ormancey épouse Bugaut et Françoise Estradier.

③③ ③② ③① Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée dans le Grand-Duché de Luxembourg, le 10 avril 1970, n. 60.702 au nom de la demanderesse.*

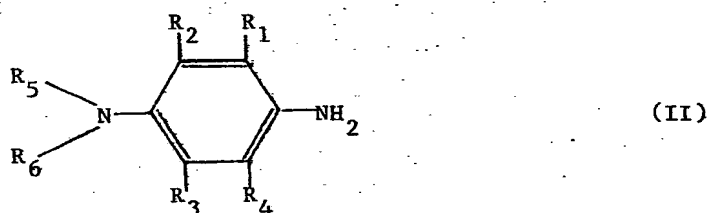
La présente invention concerne de nouvelles indamines de formule générale



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  représentent chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alcoyle inférieur ou alcoxy inférieur renfermant de 1 à 6 atomes de carbone et  $R_5$  et  $R_6$  représentent soit tous deux des atomes d'hydrogène, soit tous deux des radicaux alcoyles inférieurs substitués ou non, identiques ou différents, tels que des radicaux méthyl, éthyl, butyl, hydroxy-alcoyles, carbamoyl-alcoyles, pipéridino-alcoyles, acylamino-alcoyles. La présente invention concerne également les sels formés par ces composés avec des acides organiques ou minéraux, en particulier leurs acétates, tartrates, aryl-sulfonates, chlorhydrates, bromhydrates, persulfates ou perchlorates ou encore les chlorures doubles de zinc et d'indamines que donnent ces composés avec le chlorure de zinc.

Les indamines de formule I sont, en général, plus difficiles à isoler et à conserver sous forme de bases libres que leurs sels, qui sont, quant à eux, facilement isolables et conservables.

On peut préparer les indamines ou sels d'indamines de formule I en condensant la 2,6-diaminopyridine sur une paraphénylènediamine de formule



cette condensation s'effectuant en milieu aqueux, hydroalcoolique ou hydro-acétonique en présence d'un oxydant et en transformant éventuellement ensuite l'indamine ou le sel d'indamine ainsi obtenu en le sel d'indamine désiré.

L'oxydant mis en oeuvre dans la réaction de condensation ci-dessus est avantageusement l'eau oxygénée ou un persel, en particulier un persulfate alcalin ou le persulfate d'ammonium, qui permettent d'isoler facilement l'indamine de formule I sous forme de persulfate insoluble.

Dans le cas où l'oxydant mis en oeuvre est l'eau oxygénée et où le sel d'indamine désiré est relativement peu soluble dans l'eau, on fait suivre la condensation de la 2,6-diaminopyridine sur la paraphénylènediamine de formule

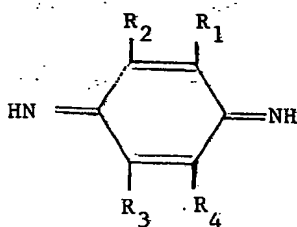
(II) d'une addition au mélange réactionnel soit de l'acide correspondant à ce sel, soit d'un sel de cet acide plus soluble dans l'eau que le sel d'indamine désiré, par exemple du persulfate d'ammonium.

La demanderesse a d'ailleurs remarqué que même dans le cas où l'on veut préparer un persulfate d'indamine il est souvent avantageux de procéder en deux temps, en oxydant d'abord le mélange de 2,6-diaminopyridine et de paraphénylènediamine de formule II à l'aide d'eau oxygénée et en ajoutant ensuite au milieu réactionnel le persel approprié.

Dans le cas où l'on veut obtenir des sels d'indamines qui sont très solubles dans l'eau, il est nécessaire d'opérer en deux temps, en préparant dans une première étape un sel d'indamine relativement insoluble et donc isolable, par exemple un persulfate ou un chlorhydrate, et en traitant ce sel dans une deuxième étape par une solution alcaline d'où l'on extrait l'indamine de formule I à l'aide d'un solvant convenable, cette indamine étant ensuite transformée en le sel désiré par addition à la phase solvant de l'acide correspondant. Cette façon d'opérer vaut pour les cas où l'on veut préparer par exemple un acétate, un tartrate ou un paratoluènesulfate.

Les paraphénylènediamines utilisables dans la mise en oeuvre de ce procédé selon l'invention sont par exemple la paraphénylènediamine, la paratolylènediamine, le diamino-2,5-anisole, le diamino-2,5 chlorobenzène, la méthoxy-2 méthyl-5 paraphénylènediamine, la diméthyl-2,6 méthoxy-3 paraphénylènediamine, le diamino-1,4 durène, la N,N-diméthylparaphénylènediamine.

Les sels des indamines selon l'invention dans lesquels  $R_5$  et  $R_6$  sont tous deux des atomes d'hydrogène et au moins deux des radicaux  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , et  $R_4$  ne sont pas des atomes d'hydrogène peuvent d'autre part être préparés par condensation de la 2,6-diaminopyridine sur une benzoquinone-diimine de formule

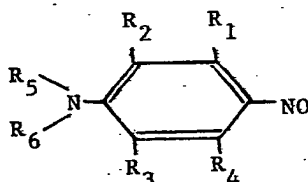


(dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  ont la signification indiquée précédemment, avec la condition toutefois que deux au moins de ces radicaux ne représentent pas un atome d'hydrogène), cette condensation s'effectuant soit en milieu aqueux, soit dans un solvant inerte tel que la méthylisobutylcétone, l'acétone, le dioxane, l'éther ou le benzène, en présence de l'acide correspondant au sel désiré.

Les quinones diimines utilisables sont en particulier la méthyl-2

méthoxy-5 benzoquinonediimine ou la méthoxy-2 diméthyl-3,5 benzoquinone-diimine, la diméthoxy-2,5 benzoquinone-diimine.

Enfin, les sels des indamines de formule I dans lesquelles  $R_5$  et  $R_6$  sont tous deux des radicaux alcoyles substitués ou non s'obtiennent en condensant  
5 les paranitroso N,N-dialcoylanilines de formule



(IV)

10

dans laquelle  $R_5$  et  $R_6$  sont tous deux des radicaux alcoyles ou alcoyles substitués précédemment indiqués pour (I) ou les sels de ces dérivés nitrosés tels que les chlorhydrates ou les bromhydrates sur la diamino-2,6 pyridine, la réaction s'effectuant en milieu aqueux à une température comprise entre 30 et  
15 60° ou en milieu alcoolique en particulier lorsque l'on veut isoler les indamines (I) sous forme de chlorures doubles de zinc.

Les indamines selon l'invention constituent des colorants dont la solubilité dans l'eau et dans l'alcool est souvent très bonne et, dans tous les cas, largement suffisante pour la teinture capillaire, étant donné le grand pouvoir  
20 tinctorial de ces produits dans une zone de pH étendue, qui va de pH 3 à pH 10.

En conséquence, la présente invention a également pour objet le produit industriel nouveau que constitue une composition tinctoriale pour fibres kératiniques, en particulier pour cheveux humains, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins un composé de formule I.

25 Les compositions tinctoriales selon l'invention peuvent renfermer uniquement des composés de formule I, auquel cas elles permettent d'obtenir sur cheveux blancs des teintes qui vont du bleu au vert et ce au bout de temps d'application extrêmement réduits, de l'ordre de 3 minutes à la température ambiante.

30 Du fait du grand pouvoir tinctorial des nouveaux composés de formule I, leur concentration dans les compositions selon l'invention peut être extrêmement faible, de l'ordre de 0,002 % en poids. Toutefois, cette concentration peut varier de 0,002 à 1% en poids.

Les compositions selon l'invention peuvent renfermer d'autres colorants  
35 directs, par exemple des colorants azoïques ou anthraquinoniques, des colorants nitrés de la série benzénique, des indoanilines, des indophénols, d'autres indamines que celles de formule I, des oxazines ou des azines.

Les compositions selon l'invention permettent d'obtenir des nuances riches en reflets et de masquer le rouge des cheveux châtain-roux ou brun-roux,  
40 même lorsqu'il s'agit de cheveux très foncés.

Les compositions tinctoriales selon l'invention se présentent généralement sous forme de solutions aqueuses ou hydroalcooliques qui peuvent être préparées facilement par dissolution d'un ou de plusieurs composés de formule I, en mélange ou non avec d'autres colorants directs. Elles peuvent toutefois  
5 aussi renfermer des épaississants et se présenter sous forme de crèmes ou de gels.

Les compositions selon l'invention peuvent en outre renfermer différents ingrédients habituellement utilisés en cosmétique, par exemple des agents mouillants, des agents dispersants, des agents gonflants, des agents de péné-  
10 tration, des émollients ou des parfums. Elles peuvent d'autre part être conditionnées en flacons aérosols.

Le pH des compositions tinctoriales selon l'invention peut varier dans de larges limites ; toutefois, il est en général compris entre 3,5 et 10, et de préférence entre 5 et 9.

15 La teinture des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, à l'aide des compositions tinctoriales selon l'invention s'effectue de la manière habituelle par application de la composition sur les fibres à teindre, avec lesquelles on la laisse en contact pendant un temps variant de 3 à 30 minutes, cette application étant suivie de rinçage et éventuellement de lavage  
20 et de séchage des fibres.

Les colorants selon l'invention peuvent également être mis en oeuvre sous forme de lotions capillaires de mise en plis.

La présente invention a en conséquence également pour objet le produit industriel nouveau que constitue une composition caractérisée par le fait  
25 qu'elle renferme en solution hydroalcoolique au moins une résine cosmétique et au moins un composé de formule I, ou l'un de ses sels ou encore un chlorure double de zinc et d'indamine, définis précédemment.

La proportion de ces composés dans les lotions de mise en plis selon l'invention peut être extrêmement faible. Cette proportion varie généralement de  
30 0,002 à 1% en poids.

Parmi les résines cosmétiques pouvant entrer dans la composition des lotions de mise en plis selon l'invention on peut citer la polyvinylpyrrolidone, les copolymères acide crotonique-acétate de vinyle, vinylpyrrolidone-acétate de vinyle, anhydride maléique-éther butylvinyle, etc. Ces résines sont mises  
35 en oeuvre dans la proportion de 1 à 3% en poids.

Les alcools convenant à la réalisation des lotions de mise en plis selon l'invention sont les alcools de bas poids moléculaire, et de préférence l'éthanol ou l'isopropanol. Ces alcools sont mis en oeuvre dans la proportion de 20 à 50% en poids.

40 Le pH des lotions de mise en plis selon l'invention peut varier entre 3

et 10, toutefois il est de préférence compris entre 4 et 9.

Les lotions de mise en plis selon l'invention qui contiennent uniquement des colorants conformes à la présente invention constituent des compositions nuancantes qui permettent de conférer aux cheveux des reflets extrêmement lumineux et de masquer le rouge des cheveux châtain-roux ou brun-roux.

Les lotions de mise en plis selon l'invention peuvent renfermer également d'autres colorants directs, par exemple des colorants azoïques ou anthraquinoniques, des colorants nitrés de la série benzénique, des indoanilines, des indophénols, ou encore d'autres indamines, des oxazines ou des azines.

Les lotions de mise en plis selon l'invention s'emploient de la manière habituelle par application sur les cheveux humides préalablement lavés et rincés, suivie d'enroulement et de séchage des cheveux.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer les différents aspects de la présente invention, étant bien entendu qu'ils ne présentent aucun caractère limitatif.

#### EXEMPLE 1

Préparation du monoacétate de N-/(amino-4' méthoxy-2' méthyl-5') phényl/ amino-3 aza-2 benzoquinone diimine.

On dissout à la température ambiante 0,04 mole de méthoxy-3 méthyl-6 benzoquinone diimine (6 g) dans 120 cm<sup>3</sup> de méthylisobutylcétone et on ajoute aussitôt à cette solution 0,04 mole (4,3 g) de diamino-2,6 pyridine dans 120 cm<sup>3</sup> de dioxane additionnés de 6 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. On essore aussitôt, sous forme de monoacétate, 5,5 g de l'indamine attendue. Le produit obtenu, chromatographiquement pur, fond avec décomposition entre 190 et 193°.

25 Masse moléculaire calculée pour C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub> : 317

Masse moléculaire mesurée à l'aide d'un osmomètre  
"mechrolab" ..... 310

Masse moléculaire trouvée par dosage potentiométrique,  
en milieu acétique, à l'aide d'acide perchlorique : 322

30

Analyse	Calculé pour C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	Trouvé
C%	56,78	56,15 - 56,22
35 H%	5,99	6,09 - 5,85
N%	22,08	21,67 - 21,80

#### EXEMPLE 2

Préparation du monoacétate de N-/(amino-4' méthoxy-2' diméthyl-3',5') phényl/ amino-3 aza-2 benzoquinone diimine.

40

On dissout à la température ambiante 0,05 mole (8,2 g) de méthoxy-3-diméthyl-2,6 benzoquinone diimine dans 100 cm<sup>3</sup> de méthylisobutylcétone et on ajoute aussitôt à cette solution 0,05 mole (5,45 g) de diamino-2,6 pyridine dans 100 cm<sup>3</sup> de dioxane additionnés de 4 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. On essore aussitôt, sous forme de monoacétate, 6 g de l'indamine attendue. Le produit obtenu est pratiquement pur et fond avec décomposition entre 125 et 128°.

Masse moléculaire calculée pour C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub> : 331

Masse moléculaire trouvée par dosage potentiométrique, en milieu acétique, à l'aide d'acide

perchlorique ..... : 340

	Analyse	Calculé pour $C_{16}H_{21}N_5O_3$	Trouvé
15	C%	58,00	56,97 - 56,85
	H%	6,34	6,34 - 6,44
	N%	21,14	20,86 - 20,98

#### EXEMPLE 3

20 Préparation du persulfate de N-/(amino-4' méthoxy-2') phényl/ amino-3 aza-2 benzoquinonediimine.

On dissout 0,05 mole (6,9 g) de méthoxyparaphénylènediamine dans un mélange de 50 cm<sup>3</sup> d'acétone et 30 cm<sup>3</sup> d'eau. D'autre part, on dissout 0,05 mole (5,45 g) de 2,6-diaminopyridine dans 50 cm<sup>3</sup> d'acétone. On mélange les deux solutions obtenues, on les laisse refroidir, puis on ajoute 25 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque à 22°B et 50 cm<sup>3</sup> d'eau oxygénée à 40 volumes. Après quelques minutes on ajoute de l'acide acétique jusqu'à pH 8 et 20 g de persulfate d'ammonium en solution dans 40 cm<sup>3</sup> d'eau glacée. On essore aussitôt, sous forme de persulfate, 8 g de l'indamine attendue, ce produit est chromatographiquement pur.

#### EXEMPLE 4

30 Préparation du paratoluènesulfonate de N-/(amino-4' méthoxy-2')phényl/ amino-3 aza-2 benzoquinonediimine.

On traite le persulfate d'indamine préparé selon l'exemple 3 à l'aide d'une solution aqueuse ammoniacale. On extrait aussitôt l'indamine libérée à l'aide d'une solution de méthylisobutylcétone. On ajoute au solvant d'extraction de l'acide paratoluènesulfonique en quantité suffisante pour précipiter l'indamine sous forme de paratoluènesulfonate. On essore et lave les cristaux à l'aide de méthylisobutylcétone. Le produit obtenu est chromatographiquement pur.

EXEMPLE 5

Préparation du persulfate de N-[-(amino-4' chloro-3') phényl] amino-3 aza-2 benzoquinonediimine.

- On dissout d'une part 0,05 mole (7,1 g) de chloroparaphénylènediamine dans 100 cm<sup>3</sup> d'acétone additionnés de 40 cm<sup>3</sup> d'eau et de 10 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque à 22°B. On dissout d'autre part 0,05 mole (5,45 g) de diamino-2,6 pyridine dans 25 cm<sup>3</sup> d'acétone additionnés de 10 cm<sup>3</sup> d'eau. On mélange les deux solutions et on ajoute 25 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque à 22°B puis 70 cm<sup>3</sup> d'eau oxygénée à 40 volumes. On abandonne le mélange réactionnel deux heures à la température ambiante, on le neutralise à l'aide d'acide acétique, on le refroidit dans un mélange glace-sel, puis on ajoute 20 g de persulfate d'ammonium en solution dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau. On essore, sous forme de persulfate, 8 g de l'indamine attendue. Ce produit est chromatographiquement pur.

EXEMPLE 6

- 15 Préparation du monoacétate de N-[-(amino-4' chloro-3') phényl] amino-3 aza-2 benzoquinonediimine.

On traite 6 g du persulfate préparé selon l'exemple 5 par une solution aqueuse ammoniacale, et on extrait aussitôt l'indamine libérée à l'aide de méthylisobutylcétone. On ajoute au solvant d'extraction l'acide acétique nécessaire pour précipiter l'acétate d'indamine. On obtient ainsi, après essorage, 2,5 g d'un produit chromatographiquement pur qui fond avec décomposition entre 134 et 136°.

Masse moléculaire calculée pour  $C_{11}H_{10}N_5Cl,CH_3CO_2H$  : 307

Masse moléculaire trouvée par dosage potentiométrique

- 25 en milieu acétique par l'acide perchlorique : 315

	Analyse	Calculé pour	Trouvé
		$C_{11}H_{10}N_5Cl,CH_3CO_2H$	
30	C%	50,73	49,15 - 49,35
	H%	4,58	4,55 - 4,70
	N%	22,76	22,29 - 22,30

EXEMPLE 7

- 35 Préparation du monoacétate, monohydrate de N-[-(amino-4') phényl] amino-3 aza-2 benzoquinonediimine.

On prépare d'abord, selon un procédé identique à celui décrit dans l'exemple 3 ci-dessus, le persulfate de N-[-(amino-4') phényl] amino-3 aza-2 benzoquinonediimine.

- 40 On traite le persulfate brut obtenu par une solution aqueuse ammoniacale



et on extrait immédiatement l'indamine libérée à l'aide de méthylisobutylcétone. On ajoute à la phase solvant la quantité d'acide acétique nécessaire pour précipiter l'acétate attendu. On essore aussitôt le produit, on le lave à l'acétone et on le sèche sur  $P_2O_5$ . Le produit obtenu est chromatographiquement pur et fond avec décomposition à  $137^\circ$ .

Masse moléculaire calculée pour  $C_{13}H_{17}N_5O_3$  : 291

Masse moléculaire trouvée par dosage potentiométrique en milieu acétique par l'acide perchlorique : 304

10	Analyse	Calculé pour $C_{13}H_{17}N_5O_3$	Trouvé
	C%	53,60	52,76
	H%	5,84	5,93
15	N%	24,05	23,76

#### EXEMPLE 8

Préparation du chlorhydrate de N-[-(diméthylamino-4') phényl] amino-3 aza-2 benzoquinonediimine.

20 A une solution de 0,0254 mole (4,73 g) de chlorhydrate de p.nitroso diméthylaniline dans  $50\text{ cm}^3$  d'eau à  $50^\circ$ , on ajoute peu à peu une solution de 0,0254 mole (2,77 g) de 2,6-diaminopyridine dans  $50\text{ cm}^3$  d'eau. On maintient le milieu réactionnel 10 minutes à cette température puis une heure à la température ambiante. On essore alors, sous forme de monochlorhydrate, 4 g de l'indamine attendue, que l'on lave à l'eau glacée pour enlever les traces du dérivé nitrosé de départ qu'il contient. Le produit obtenu est chromatographiquement pur. Il fond avec décomposition entre  $240$  et  $242^\circ$ .

#### EXEMPLE 9

30 Préparation de l'acétate de N-[-(diméthylamino-4') phényl] amino-3 aza-2 benzoquinonediimine.

On dissout partiellement 0,03 mole (8,31 g) du chlorhydrate d'indamine obtenu dans l'exemple 8 dans  $200\text{ cm}^3$  d'eau. On alcalinise à l'aide d'une solution de soude et on extrait immédiatement la base libérée à l'aide de méthylisobutylcétone. La phase solvant est aussitôt additionnée de  $5\text{ cm}^3$  d'acide acétique et on essore 4,2 g d'acétate de N-[-(diméthylamino-4') phényl] amino-3 aza-2 benzoquinonediimine, qui fond avec décomposition entre  $170$  et  $172^\circ$ .

Masse moléculaire calculée pour  $C_{15}H_{19}N_5O_2$  : 301

Masse moléculaire trouvée par dosage potentiométrique en milieu acétique par l'acide perchlorique : 287

	Analyse	Calculé pour	Trouvé
		$C_{15}H_{19}N_5O_2$	
5	C%	59,80	58,78 - 58,69
	H%	6,31	6,30 - 6,28
	N%	23,25	23,23 - 23,36

EXEMPLE 10

10 Préparation du perchlorate de N-/(diméthylamino-4') phényl/amino-3 aza-2 benzoquinonediimine.

On dissout 0,01 mole (2,09 g) de dichlorhydrate de N,N-diméthyl paraphénylènediamine et 0,01 mole de diamino-2,6 pyridine dans 20 cm<sup>3</sup> d'eau additionnés de 5 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque à 22°B. On ajoute peu à peu, sous agitation, 20 cm<sup>3</sup> d'eau oxygénée à 20 volumes. On abandonne 20 minutes le mélange réactionnel à la température ambiante puis on l'additionne de 20 g de perchlorate de sodium et le refroidit à 0° pendant trois heures. On isole alors par essorage le perchlorate d'azaindamine. On le lave avec un peu d'eau glacée puis le sèche sous vide. Le produit obtenu est chromatographiquement pur et fond avec

20 décomposition à 210°.

25

EXEMPLE 11

30 Préparation du chlorure double de zinc et de N-/(éthyl-β-acétylaminoéthyl amino-4') phényl/amino-3 aza-2 benzoquinonediimine.

A 40 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu on ajoute 0,01 mole (1,09 g) de diamino 2,6-pyridine, 0,01 mole de p. nitroso N,N-éthyl-β-acétylaminoéthyl aniline (2,35 g) et 1,6 g de chlorure de zinc anhydre. On chauffe le mélange réactionnel deux heures à reflux. On isole ensuite par essorage le chlorure double de zinc et d'azaindamine que l'on lave à l'éthanol chaud et sèche sous vide. On obtient

35 2,1 g de produit chromatographiquement pur.

EXEMPLE 12

Préparation du chlorure double de zinc et de N-/(éthyl, carbamoylméthylamino-4') phényl/ amino-3 aza-2 benzoquinonediimine.

A 40 cm<sup>3</sup> d'éthanol absolu on ajoute 0,01 mole (1,09 g) de diamino-2,6 pyridine, 0,01 mole (2,07 g) de paranitroso N,N-éthyl carbamoylméthylaniline et 1,6 g de chlorure de zinc anhydre.

On chauffe le mélange réactionnel au reflux pendant deux heures. On essore ensuite le chlorure double de zinc et d'azaindamine que l'on lave à l'éthanol chaud et sèche sous vide. On obtient 2 g de produit chromatographiquement pur.

EXEMPLE 13

Préparation du bromhydrate de N-/(di-β-hydroxyéthylamino-4') phényl/ amino-3 aza-2 benzoquinonediimine.

A 20 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu on ajoute 0,0024 mole (0,7 g) de bromhydrate de paranitroso di-β-hydroxyéthylaniline et 0,0024 mole (0,26 g) de diamino-2,6 pyridine. On chauffe le mélange réactionnel, sous agitation, trois quart d'heure à 60°. On essore ensuite le bromhydrate d'azaindamine que l'on lave à l'éthanol et sèche sous vide. Le produit est chromatographiquement pur.

20	Analyse	Calculé pour C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Br	Trouvé
	C%	47,12	46,98 - 46,86
	H%	5,24	5,19 - 5,24
25	N%	18,32	18,31 - 18,57
	Br %	20,92	20,87 - 20,68

EXEMPLE 14

Préparation du chlorure double de zinc et de N-/(di-β-hydroxyéthylamino-4') phényl/ amino-3 aza-2 benzoquinonediimine.

On chauffe à reflux deux heures sous agitation 0,01 mole (1,09 g) de 2,6-diaminopyridine, 0,01 mole (2,10 g) de p.nitroso di-β-hydroxyéthylaniline et 1,6 g de chlorure de zinc anhydre dans 25 cm<sup>3</sup> d'éthanol absolu. Après refroidissement on essore et lave à l'éthanol absolu chaud le chlorure double de zinc et d'azaindamine attendu. On obtient 2,4 g de produit chromatographiquement pur.

EXEMPLE 15

On prépare la solution tinctoriale suivante :

- Colorant de l'exemple 1 ..... 0,1 g  
40 - Eau q.s.p. .... 100 g

Cette solution appliquée sur des cheveux à 95% blancs pendant 20 minutes, donne après rinçage et shampooing une nuance vert nil.

EXEMPLE 16

On prépare la solution suivante :

- 5 - Colorant de l'exemple 1 ..... 0,1 g  
 - Eau q.s.p. .... 100 g  
 - Ammoniaque à 22°B q.s.p. .... pH 9

Cette solution appliquée sur des cheveux à 95% blancs pendant trois minutes, donne après rinçage et shampooing une nuance bleu turquoise soutenue.

10

EXEMPLE 17

On prépare la solution suivante :

- Colorant de l'exemple 1 ..... 0,1 g  
 - Butylglycol ..... 5 g  
 - Alcool laurique oxyéthyléné à 10,5 mole d'oxyde  
 15 d'éthylène ..... 5 g  
 - Eau q.s.p. .... 100 g

Cette solution appliquée sur des cheveux à 95% blancs pendant 20 minutes, donne après rinçage et shampooing une nuance vert-bleu.

EXEMPLE 18

20

On prépare la solution suivante :

- Colorant de l'exemple 1 ..... 0,02g  
 - N-/(diamino-2',4' méthoxy-5') phényl/ benzoquinoneimine 0,1 g  
 - Nitrométaphénylènediamine ..... 0,02g  
 - Ammoniaque à 22°B q.s.p. .... pH 9  
 25 - Eau q.s.p. .... 100 g

Cette solution, appliquée sur des cheveux 60% blancs pendant 20 minutes, donne après rinçage et shampooing une coloration vert bronze foncé.

EXEMPLE 19

On prépare la solution suivante :

- 30 - Colorant de l'exemple 1 ..... 0,02g  
 - N-/(diamino-2',4' méthoxy-5') phényl/ benzoquinoneimine 0,1 g  
 - Nitroparaphénylènediamine ..... 0,02g  
 - Alcool à 95° ..... 10 g  
 - Ammoniaque à 22°B q.s.p. .... pH 9  
 35 - Eau q.s.p. .... 100 g

Cette solution appliquée sur cheveux 60% blancs pendant 20 minutes, donne après rinçage et shampooing une nuance châtain moiré à reflets pourpres.

EXEMPLE 20

On prépare la solution suivante :

- 40 - Colorant de l'exemple 1 ..... 0,02g

- N-/(diamino-2',4' méthoxy-5') phényl / benzoquinoneimine 0,1 g
- Alcool à 95° ..... 10 g
- Ammoniaque à 22°B q.s.p. .... pH 9
- Eau q.s.p. .... 100 g

5 Cette solution, appliquée sur des cheveux 60% blancs pendant 15 minutes, donne après rinçage et shampooing une nuance gris cendré.

#### EXEMPLE 21

On prépare la solution suivante :

- Colorant de l'exemple 1 ..... 0,2 g
- 10 - Ammoniaque à 22°B q.s.p. .... pH 9
- Eau q.s.p. .... 100 g

Cette solution, appliquée sur des cheveux brun foncé pendant 20 minutes, donne après rinçage et shampooing une coloration noir corbeau.

#### EXEMPLE 22

15 On prépare la solution suivante :

- Colorant de l'exemple 2 ..... 0,1 g
- Eau q.s.p. .... 100 g

Cette solution, appliquée sur des cheveux 95% blancs pendant 20 minutes, donne après rinçage et shampooing une nuance vert jade.

20 EXEMPLE 23

On prépare la solution suivante :

- Colorant de l'exemple 2 ..... 0,1 g
- Eau q.s.p. .... 100 g

Cette solution, appliquée sur des cheveux châtain pendant 20 minutes, 25 donne après rinçage et shampooing une teinte brune à reflets bronze.

#### EXEMPLE 24

On prépare la solution suivante :

- Colorant de l'exemple 2 ..... 0,04g
- N-/(diamino-2',4' méthoxy-5') phényl / benzoquinoneimine 0,15g
- 30 - Alcool à 95° ..... 10 g
- Eau q.s.p. .... 100 g

Cette solution, appliquée sur des cheveux 60% blancs pendant 20 minutes, donne après rinçage et shampooing une nuance gris cendré à reflets nacrés légèrement pourpres.

35 EXEMPLE 25

On prépare la solution suivante :

- Colorant de l'exemple 1 ..... 0,02g
- N-/(diamino-2',4' méthoxy-5') phényl / benzoquinoneimine ..... 0,1 g
- 40 - Nitroorthophénylènediamine ..... 0,02g

- Ammoniaque à 22°B q.s.p. .... pH 9

- Eau q.s.p. .... 100 g

Cette solution, appliquée sur des cheveux 60% blancs pendant 20 minutes, donne après rinçage et shampooing une teinte châtain mordoré.

5

EXEMPLE 26

On prépare la solution suivante :

- Colorant de l'exemple 3 ..... 0,1 g

- Ammoniaque à 22°B q.s.p. .... pH 8

- Eau q.s.p. .... 100 g

10 Cette solution, appliquée sur des cheveux 95% blancs pendant 20 minutes, donne après rinçage et shampooing un bleu vert soutenu.

EXEMPLE 27

On prépare la solution suivante :

- Colorant de l'exemple 4 ..... 1 g

15 - Ammoniaque à 22°B q.s.p. .... pH 9,5

- Eau q.s.p. .... 100 g

Cette solution, appliquée sur des cheveux 95% blancs pendant 10 minutes, donne après rinçage et shampooing une teinte bleu-vert claire.

EXEMPLE 28

20 On prépare la solution suivante :

- Colorant de l'exemple 1 ..... 0,012 g

- Acétate de bleu de toluyène ..... 0,012 g

- Nitroparaphénylènediamine ..... 0,1 g

- Copolymère acide crotonique-acétate de vinyle ..... 2 g

25 - Alcool à 96° q.s.p. .... 50°

- Eau q.s.p. .... 100 g

Cette solution, appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux 100% blancs, leur confère une teinte gris moyen argenté.

EXEMPLE 29

30 On prépare la solution suivante :

- Colorant de l'exemple 1 ..... 0,006 g

- Acétate de bleu de toluyène ..... 0,012 g

- Nitroparaphénylènediamine ..... 0,2 g

- Copolymère acide crotonique-acétate de vinyle ..... 2 g

35 - Alcool à 96° q.s.p. .... 50°

- Eau q.s.p. .... 100 g

Cette solution, appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux couleur paille, leur confère une coloration blond foncé doré.

EXEMPLE 30

40 On prépare la solution suivante :

- Colorant de l'exemple 1 ..... 0,01 g
- Acétate de N-/(diamino-2',4' méthoxy-5') phényl/  
méthyl-2 méthoxy-5 benzoquinonediimine ..... 0,1 g
- Copolymère acide crotonique-acétate de vinyle ..... 2 g
- Alcool à 96° q.s.p. .... 50°
- Eau q.s.p. .... 100 g

Cette solution, appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux 100% blancs, leur confère une coloration bleu outremer très intense.

#### EXEMPLE 31

On prépare la solution suivante :

- Colorant de l'exemple 2 ..... 0,05 g
- Copolymère acide crotonique-acétate de vinyle ..... 2 g
- Alcool à 96° q.s.p. .... 50°
- Eau q.s.p. .... 100 g

Cette solution, appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux 100% blancs, leur confère une coloration bleu vert très intense et lumineuse.

#### EXEMPLE 32

On prépare la solution suivante :

- Colorant de l'exemple 1 ..... 0,5 g
- Eau q.s.p. .... 100 g
- Acide lactique q.s.p. .... pH 3,5

Cette solution, appliquée sur des cheveux 95% blancs pendant 20 minutes, donne après rinçage et shampooing une teinte vert clair.

#### EXEMPLE 33

On prépare la solution suivante :

- Colorant de l'exemple 6 ..... 0,1 g
- Eau q.s.p. .... 100 g

Cette solution, appliquée sur des cheveux 60% blancs pendant 10 minutes, donne après rinçage et shampooing une nuance bleu-ardoise à reflets argentés.

#### EXEMPLE 34

On prépare la solution suivante :

- Colorant de l'exemple 6 ..... 0,1 g
- Copolymère acide crotonique-acétate de vinyle ..... 2 g
- Alcool à 96° q.s.p. .... 50°
- Eau q.s.p. .... 100 g

Cette solution, appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux 100% blancs, leur confère une nuance bleu roi intense.

#### EXEMPLE 35

On prépare la solution suivante :

- Colorant de l'exemple 5 ..... 0,15 g

- Eau q.s.p. .... 100 g
- Ammoniaque à 22°B q.s.p. .... pH 9

Cette solution, appliquée sur des cheveux 95% blancs pendant 20 minutes, donne après rinçage et shampooing une nuance bleu clair.

5

EXEMPLE 36

On prépare la solution suivante :

- Colorant de l'exemple 7 ..... 0,05 g
- Eau q.s.p. .... 100 g

Cette solution, appliquée sur des cheveux 95% blancs pendant 5 minutes, 10 donne après rinçage et shampooing un bleu très légèrement nuancé de vert.

EXEMPLE 37

On prépare la solution suivante :

- Colorant de l'exemple 8 ..... 0,07 g
- Copolymère acide crotonique-acétate de vinyle ..... 2 g
- Alcool à 96° q.s.p. .... 50°
- Eau q.s.p. .... 100 g

Cette solution, appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux 100% blancs, leur confère une nuance bleu paon très intense.

EXEMPLE 38

20 On prépare la solution suivante :

- Colorant de l'exemple 13 ..... 0,015 g
- Copolymère acide crotonique-acétate de vinyle ..... 2 g
- Alcool à 96° q.s.p. .... 50°
- Eau q.s.p. .... 100 g

25 - Triéthanolamine q.s.p. .... pH 7

Cette solution, appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux 100% blancs, leur confère une nuance bleu clair argenté.

EXEMPLE 39

On prépare la solution suivante :

- 30 - Colorant de l'exemple 14 ..... 0,005 g
- Copolymère acide crotonique-acétate de vinyle ..... 2 g
- Alcool à 96° q.s.p. .... 50°
- Eau q.s.p. .... 100 g
- Triéthanolamine q.s.p. .... pH 7

35 Cette solution, appliquée en lotion de mise en plis, sur des cheveux décolorés, leur confère une nuance vert pale fortement nacré.

EXEMPLE 40

On prépare la solution suivante :

- 40 - Colorant de l'exemple 10 ..... 0,1 g
- Copolymère acide crotonique-acétate de vinyle ..... 2 g



- Alcool à 96° q.s.p. .... 50°
- Eau q.s.p. .... 100 g
- Triéthanolamine q.s.p. .... pH 7

Cette solution, appliquée en lotion de mise en plis, sur des cheveux  
5 décolorés leur confère une nuance bleu turquoise intense.

EXEMPLE 41

On prépare la solution suivante :

- Colorant de l'exemple 10 ..... 0,0025 g
- Eau q.s.p. .... 100 g
- 10 - Ammoniaque à 22°B q.s.p. .... pH 10

Cette solution, appliquée sur des cheveux décolorés pendant deux minutes  
à la température ambiante leur confère après rinçage et shampooing un aspect  
nacré à reflets vert pâle.

EXEMPLE 42

15 On prépare la solution suivante :

- Colorant de l'exemple 11 ..... 0,035 g
- N-/(amino-4') phényl / amino-3 méthyl-6  
benzoquinoneimine ..... 0,05 g
- Copolymère acétate de vinyle-acide crotonique ..... 2 g
- 20 - Alcool à 96° q.s.p. .... 50°
- Eau q.s.p. .... 100 g
- Triéthanolamine q.s.p. .... pH 7

Cette solution, appliquée en lotion de mise en plis sur des cheveux  
décolorés leur confère une nuance violine clair nacré.

25

EXEMPLE 43

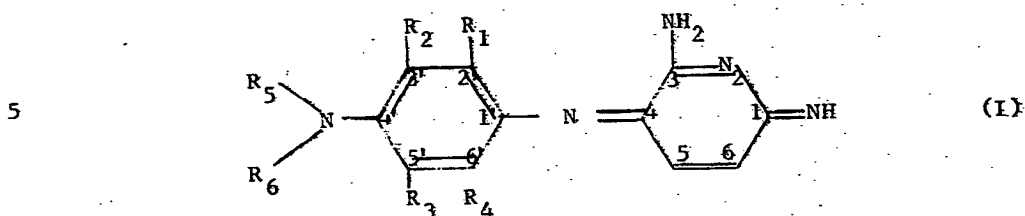
On prépare la solution suivante :

- Colorant de l'exemple 12 ..... 0,05 g
- Eau q.s.p. .... 100 g
- Ammoniaque à 22°B q.s.p. .... pH 10

30 Cette solution, appliquée sur des cheveux décolorés pendant 20 minutes  
à la température ambiante, leur confère après rinçage et shampooing une nuan-  
ce vert émeraude pâle nacré.

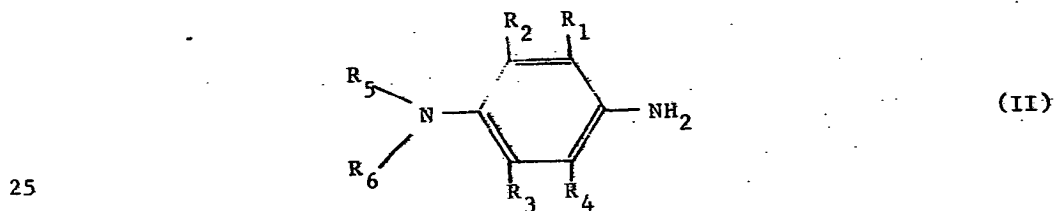
REVENDICATIONS

## 1. Nouvelles indamines de formule :



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  représentent chacun un atome d'hydrogène ou  
 10 d'halogène ou un groupement alcoyle ou alcoxy inférieur, et  $R_5$  et  $R_6$  représen-  
 tent, soit tous deux des atomes d'hydrogène, soit tous deux des radicaux al-  
 coyles inférieurs substitués ou non, identiques ou différents, tels que des  
 radicaux méthyle, éthyle, butyle, hydroxyalcoyles, carbamoylalcoyles, pipéri-  
 dinoalcoyles, acylaminoalcoyles ; ainsi que les sels formés par les nouvelles  
 15 indamines de formule (I) avec des acides organiques ou minéraux ou encore les  
 chlorures doubles de zinc et d'indamines que donnent lesdites nouvelles inda-  
 mines de formule I avec le chlorure de zinc.

2. Procédé de préparation des indamines ou sels d'indamines définis dans la  
 revendication 1, caractérisé par le fait que l'on condense la 2,6-diaminopyri-  
 20 dine sur une paraphénylènediamine de formule



dans laquelle les radicaux  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  et  $R_6$  ont la signification in-  
 indiquée dans la revendication 1, cette condensation s'effectuant en milieu  
 aqueux, hydroalcoolique ou hydroacétonique en présence d'un oxydant, et que  
 30 l'on transforme éventuellement ensuite l'indamine ou le sel d'indamine ainsi  
 obtenu en le sel d'indamine désiré.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'oxydant  
 mis en oeuvre est un persel minéral et que le persel d'indamine obtenu est  
 isolé par filtration.

35 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que l'oxydant  
 mis en oeuvre est un persulfate alcalin ou le persulfate d'ammonium.

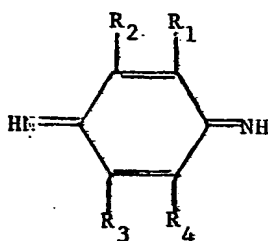
5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'oxydant  
 mis en oeuvre est l'eau oxygénée et que la condensation est suivie d'une addi-  
 tion au mélange réactionnel d'un acide ou d'un peracide minéral, ou encore  
 40 d'un sel d'acide ou de peracide minéral plus soluble dans l'eau que le sel

d'indamine désiré, le sel ou le persel d'indamine ainsi obtenu étant ensuite isolé par filtration.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisé par le fait que le sel ou le persel d'indamine obtenu est traité par une solution  
5 alcaline, la solution obtenue soumise à une extraction à l'aide d'un solvant convenable, l'indamine ainsi extraite transformée ensuite en le sel désiré par addition à la phase solvant de l'acide correspondant à ce sel et isolé par filtration.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que l'acide mis  
10 en oeuvre est un acide minéral ou organique, en particulier l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide paratoluène sulfonique ou l'acide perchlorique.

8. Procédé de préparation des sels d'indamines définis dans la revendica-  
tion 1, dans lesquels  $R_5$  et  $R_6$  sont des atomes d'hydrogène et au moins deux  
des radicaux  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  ou  $R_4$  ne sont pas des atomes d'hydrogène, ce procédé  
15 étant caractérisé par le fait que l'on effectue la condensation de la 2,6-  
diaminopyridine sur une quinone diimine de formule

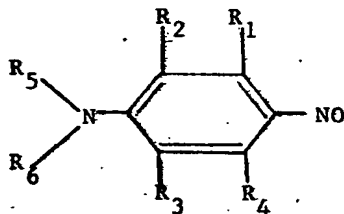


(III)

dans laquelle les radicaux  $R_1$  à  $R_4$  ont la définition indiquée dans la revendi-  
25 cation 1, deux au moins de ces radicaux étant différents d'un atome d'hydrogène, cette condensation s'effectuant en milieu aqueux ou dans un solvant inerte, en présence de l'acide correspondant au sel d'indamine désiré.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que le solvant  
inerte mis en oeuvre est la méthylisobutylcétone ou le dioxane.

10. Procédé de préparation des sels d'indamines définis dans la revendica-  
30 tion 1, dans lesquelles  $R_5$  et  $R_6$  sont des radicaux alcoyles ou alcoyles substitués, ce procédé étant caractérisé par le fait que l'on effectue la condensation de la diamino-2,6 pyridine sur une paranitroso N,N-dialcoylaniline de formule



(IV)

dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  ont la définition indiquée dans la revendication 1 et  $R_5$  et  $R_6$  sont des radicaux alcoyles inférieurs substitués ou non, identiques ou différents, tels que des radicaux méthyle, éthyle, butyle, hydroxyalcoyles, carbamoylalcoyles, pipéridinoalcoyles ou acylaminoalcoyles.

- 5 11. Composition tinctoriale pour fibres kératiniques, en particulier pour cheveux humains, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins un composé tel que défini dans la revendication 1.
12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que son pH est compris entre 3 et 10.
- 10 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 et 12, caractérisée par le fait que son pH est compris entre 5 et 9.
14. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisée par le fait que la concentration du composé tel que défini dans la revendication 1 est comprise entre 0,002 et 1% en poids.
- 15 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, caractérisée par le fait qu'elle renferme d'autres colorants directs pour cheveux.
16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les autres colorants directs mis en oeuvre sont des colorants azoïques, des colorants anthraquinoniques, des colorants nitrés de la série benzénique, des indoanilines, des indophénols, d'autres indamines, des oxazines ou des azines.
- 20 17. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 16, caractérisée par le fait qu'elle contient des agents mouillants, des agents dispersants, des agents de pénétration ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique capillaire.
- 25 18. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 17, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme d'une solution aqueuse, d'une crème ou d'un gel.
19. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 17, caractérisée par le fait qu'elle est conditionnée en flacons aérosols.
- 30 20. Procédé de teinture des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, caractérisé par le fait qu'on imprègne les fibres à teindre à l'aide d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 11 à 19 et qu'après un temps variant de 3 à 30 minutes, on rince les fibres et éventuellement on les lave au shampoing et on les sèche.
- 35 21. Composition se présentant sous la forme d'une lotion de mise en plis colorée pour fibres kératiniques, en particulier pour cheveux humains, caractérisée par le fait qu'elle renferme en solution hydroalcoolique au moins une résine cosmétique et au moins un composé tel que défini dans la revendication 1.
- 40 22. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait qu'elle

renferme de 0,002 à 1% en poids d'un composé tel que défini dans la revendication 1.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications 21 et 22, caractérisée par le fait que l'alcool qu'elle contient est un alcool de bas poids moléculaire.
24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que l'alcool est l'éthanol ou l'isopropanol.
25. Composition selon l'une quelconque des revendications 21 à 24, caractérisée par le fait qu'elle renferme de 20 à 50% en poids d'alcool.
- 10 26. Composition selon l'une quelconque des revendications 21 à 25, caractérisée par le fait que la résine cosmétique qu'elle renferme est la polyvinylpyrrolidone ou un copolymère acide crotonique-acétate de vinyle, vinylpyrrolidone-acétate de vinyle ou anhydride maléique-éther butylvinyle.
27. Composition selon l'une quelconque des revendications 21 à 26, caractérisée par le fait qu'elle renferme de 1 à 3% en poids de résine cosmétique.
- 15 28. Composition selon l'une quelconque des revendications 21 à 27, caractérisée par le fait que le pH de la composition est compris entre 4 et 9.
29. Procédé de mise en plis pour cheveux humains, caractérisé par le fait que l'on applique une composition selon l'une quelconque des revendications 21 à 28
- 20 sur des cheveux humides préalablement lavés et rincés, que l'on enroule les cheveux et qu'on les sèche.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**